

E30

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-90345

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>B 32 B 9/00  
7/0215/08  
17/06C 03 C 17/42  
G 02 B 1/10

識別記号

1 0 3  
1 0 4

庁内整理番号

A 9045-4F  
6804-4F  
6804-4F  
D 7148-4F  
7148-4F  
8017-4G  
Z 8106-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月16日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑮ 発明の名称 透明成形体

⑯ 特 願 平1-224650

⑰ 出 願 平1(1989)9月1日

⑱ 発 明 者 山 本 信 義 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社  
中央研究所内

⑱ 発 明 者 米 田 貴 重 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社  
中央研究所内

⑱ 発 明 者 郡 司 文 明 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社  
中央研究所内

⑲ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外2名

明 細 書

## 1. 発明の名称

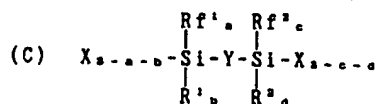
透明成形体

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 透明基材から成形されてなる成形体であって、該成形体の表面から空気側に向かって、表面抵抗値 $10^{10}$  ( $\Omega/\square$ ) 以下の高屈折率誘電層(A)、該(A)の屈折率と屈折率差が0.1以上のフッ素化合物を含む低屈折率層(B)、の二層を設けてなる低反射性、導電性、防汚性、及び耐薬品性を有する透明成形体。
- (2) 透明基材がガラスである請求項1記載の透明成形体。
- (3) 透明基材がプラスチックである請求項1記載の透明成形体。
- (4) 高屈折率誘電層(A)が酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウムから選ばれる少なくとも1種の無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1記載の透明成形体。

(5) 高屈折率誘電層(A)が平均粒子径1~300 nmの無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1または4記載の透明成形体。

(6) フッ素化合物が下記式(C)または(D)を必須成分として含有する組成物であることを特徴とする請求項1記載の透明成形体。



$Rf^1, Rf^2$  はパーフルオロ基含有の有機基

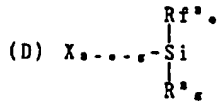
$R^1, R^2$  は水素または炭素数1から6の有機基

$a, b$  は独立に0, 1, 2 であって  $0 \leq a+b \leq 2$  を満たす。

$c, d$  は独立に0, 1, 2 であって  $0 \leq c+d \leq 2$  を満たす。

Y は2価の有機基。ただし、 $a+c=0$  の場合にはパーフルオロ基を含有する2価の有機基。

X は加水分解可能な有機基



$Rf^a$  はパーフルオロ基含有の有機基

$R^b$  は水素または炭素数 1 から 6 の有機基

$e$  は 1, 2 であって  $g$  は 0, 1, 2 であって  $0 \leq e+g \leq 2$  を満たす。

$X$  は加水分解可能な有機基

(7) 透明基材から成形されてなる成形体がガラスより成形されてなるディスプレイ表示体である請求項 1 記載の透明成形体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、低反射性、導電性、防汚性及び耐薬品性を有する透明成形体に関し、更に詳しくは、低反射性により反射光による不快感、まぶしさが低減され、かつ導電性を有することにより表面での静電気の蓄積、ほこりの吸着などを防ぐ効果を有し、しかもフッ素化合物による撥水撥油作用で指紋などの汚れが取れ易く、酸や

たこれらの膜は、酸、アルカリ等に弱く、耐薬品性に劣るという欠点を併せもっていた。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、したがってその目的は従来技術の有していた問題点を解消し、反射防止性と帯電防止性とを具備し、しかも防汚性、耐薬品性を有する透明成形体を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段]

即ち、本発明は、透明基材から成形されてなる成形体であって、該成形体の表面から空気側に向かって、表面抵抗値  $10^1 \Omega/\square$  以下の高屈折率導電層(A)、該(A)の屈折率と屈折率差が 0.1 以上のフッ素化合物を含む低屈折率層(B)、の 2 層を設けてなる低反射性、導電性、防汚性及び耐薬品性を有する透明成形体を提供するものである。

本発明は、高屈折率導電層(A)および低屈折率層(B)の 2 層の屈折率及び膜厚を調節して光の干渉作用を利用することにより、目的の一つ

アルカリなどによる腐食を受けにくい透明成形体に関するものであり、CRT のパネル部及び前面板、タッチパネル、ショーケース、メーターカバーなど各種ディスプレイ表示体として好適に用い得るものである。

#### [従来の技術]

テレビ受像機の CRT 等においては、外部光の反射によって画像が見にくくなったり、動作中の帯電によって人体などとの間で放電が発生したり、ホコリ等のゴミが付着したりするのを防止するために、導電性反射防止膜が用いられている。

このような導電性反射防止膜を形成させた透明成形体の例としては、実開昭 59-168951 号公報記載の酸化錫または酸化インジウムの導電膜の上に酸化珪素の膜を形成した陰極線管等が挙げられる。これらは表面のノングレア処理に比べて優れた解像度、反射防止特性を有しているが、反射防止特性が優れているが故に、指紋などの汚れが目立つという欠点をもっていた。ま

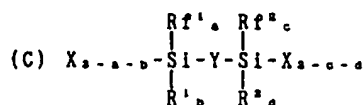
である低反射性が発現され、導電性を有する材料を含有する層を設けることによって、もう一つの目的である導電性が発現され、更に空気側の低屈折率層にフッ素化合物を含有させることにより、他の二つの目的である防汚性と耐薬品性を発現させようとするものである。

高屈折率導電層(A)を形成するための導電性材料としては、導電性樹脂、無機微粒子などを用い得るが、その選択は所定の導電性のレベル、例えば帯電防止、静電防止、半導電性、導電性或は高導電性等に応じて任意に行なわれる。しかして表面の耐擦傷性、耐久性を考慮する場合、導電性樹脂は比較的に表面耐擦傷性に劣ることから一般的には透明基材に対して不向きであるといえる。従って、無機微粒子を使用するのが好適な場合が多く、特に、高屈折率導電層(A)の表面抵抗値が  $10^1 \Omega/\square$  以下とする点において、金属酸化物の微粒子が導電性材料として良好なものが多い。かかる導電性材料としては、例えば酸化錫、酸化亜鉛、酸化イ

ンジウムなどが挙げられ、これらの少なくとも 1 種が用いられる。これらは導電性を高める目的で各種の化合物がドーブされていても問題ないことは勿論である。高屈折率導電層 (A) の表面抵抗値が  $10^{12}$  ( $\Omega/\square$ ) を越えると十分な帯電防止性能が発現できないため問題がある。無機微粒子の大きさは目的に応じて任意であって良いが、あまり大きすぎると得られた被膜が HAZE になり易いため平均粒子径は 300 nm 以下であるのが好ましい。また平均粒子径があまり小さすぎると導電性が悪くなるため 1 nm 以上であることが望ましい。

一方の低屈折率層 (B) の低屈折率材料も各種の化合物が知られているが、本発明における低屈折率材料は高屈折率層 (A) の屈折率に比して低屈折率を与え、撥水撥油性に優れたフッ素化合物を含む材料から選択する。高屈折率導電層 (A) と低屈折率層 (B) の屈折率差は、原理的には (空気側第 1 層の屈折率) < (空気側第 2 層の屈折率) であれば良いが、優れた低反射性を

発現するには両層の屈折率の差が 0.1 以上であることが必要である。フッ素化合物は低屈折率材料として知られており、この目的にかなう材料である。本発明のフッ素化合物としては下記式 (C) または (D) を必須成分として含有する組成物が、優れた撥水性、撥油性、耐薬品性を有する点で好ましい。



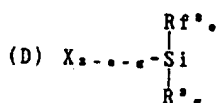
$Rf^1, Rf^2$  はパーフルオロ基含有の有機基

$R^1, R^2$  は水素または炭素数 1 から 6 の有機基  
a, b は独立に 0, 1, 2 であって  $0 \leq a+b \leq 2$  を満たす。

c, d は独立に 0, 1, 2 であって  $0 \leq c+d \leq 2$  を満たす。

Y は 2 価の有機基。ただし、 $a+c=0$  の場合にはパーフルオロ基を含有する 2 価の有機基。

X は加水分解可能な有機基



$Rf^2$  はパーフルオロ基含有の有機基

$R^2$  は水素または炭素数 1 から 6 の有機基

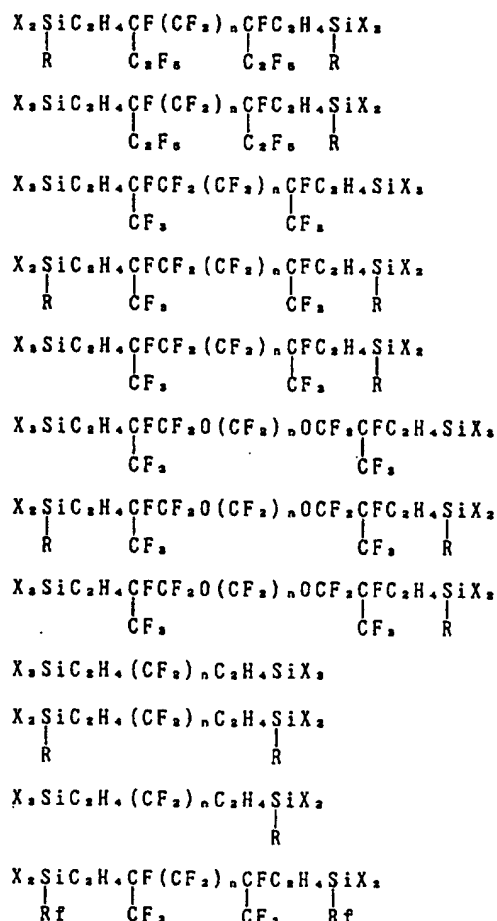
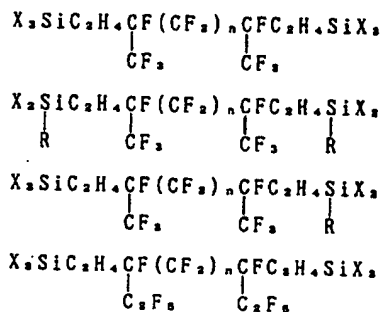
e は 1, 2 であって g は 0, 1, 2 であって  
 $0 \leq e+g \leq 2$  を満たす。

X は加水分解可能な有機基

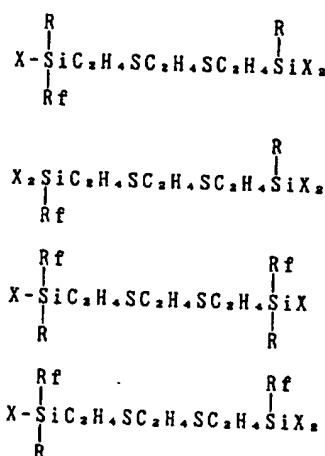
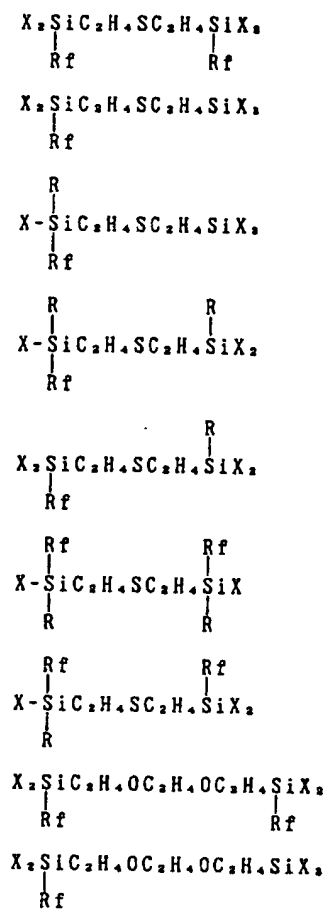
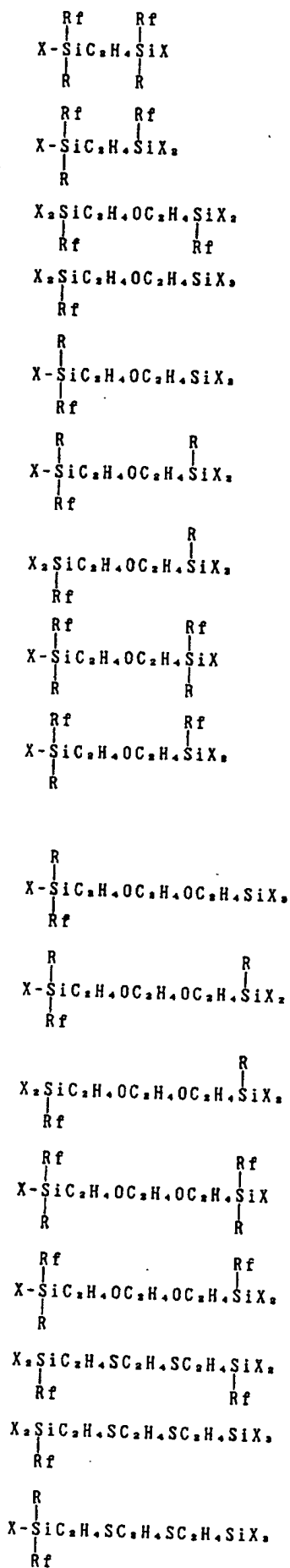
以下、構成要素について詳細に記述する。

本発明の組成物において (C) または (D) 成分は防汚性、撥水性を発現するのに必須な成分である。

(C) 成分として例えば



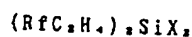
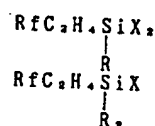


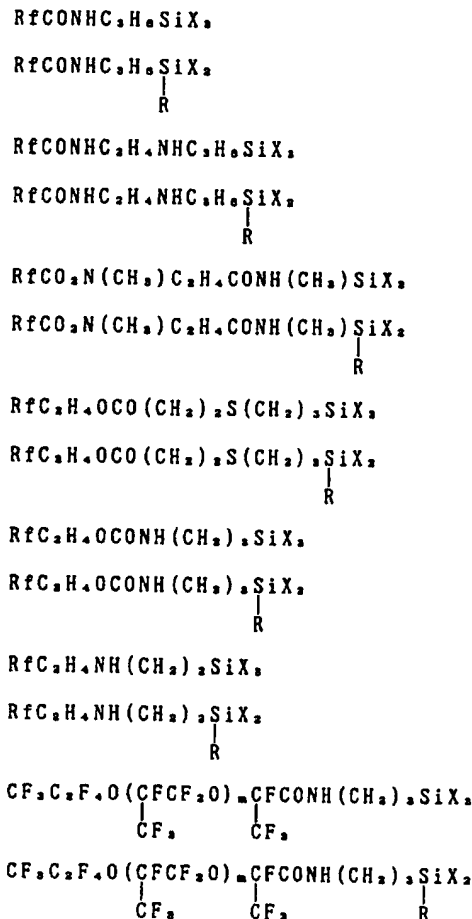


n は 1 から 16 の整数

X は Cl, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 等の加水分解可能な基  
 R は置換または非置換の 1 価の炭化水素基  
 Rf は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCF<sub>3</sub> 等のパーフルオロ基含有の有機基等がある。

(D) 成分としては、例えば





本発明の透明成形体を得るには種々の方法を採用し得る。例えば、真空蒸着、スパッタ法、イオンプレーティング法などのPVD法、CVD法、コーティング組成物の塗布法などが挙げられる。かかる各種の方法において、作業性、コストの点、あるいは複雑な形状の透明成形体に適応し得るという点でコーティング組成物の塗布法が有利である。従って、安価で、形状の複雑な本発明の透明成形体を得るには、高屈折率導電材料、あるいは低屈折率材料を含有する組成物を透明基材から成形された成形体の表面に塗布して被膜層を形成する方法が最適である。

本発明の透明成形体をコーティング組成物の塗布法で得るには単に高屈折率導電材料、あるいは低屈折率材料が溶解あるいは分散したコーティング組成物を透明基材に塗布すれば良いが、かかる場合の組成物の調製に際し、無機微粒子はコロイド状のものであっても何ら問題はない。また組成物は塗布に好適となすために、

Rfは炭素数1～16のパーフルオロアルキル基

nは1～16の整数

mは1以上の整数

XはCl, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等の加水分解可能な基等がある。

(C) または (D) 成分の添加量は目的に応じて任意にすることが可能である。

本発明の組成物は(C) または (D) 成分のどちらか一方成分が必須であるが、もちろん両成分が含有されていても問題は無い。

(C) または / 及び (D) 成分はそのまま或は部分加水分解を行なって使用するが、加水分解にあたっては、単純に水を添加してもよいし、塩酸、酢酸、燐酸、硝酸、硫酸、スルホン酸等の酸性水溶液を添加してもよい。

(C), (D) 成分に目的に応じて他の成分、添加剤を加えることは一向に差し支えがなく、他の成分、添加剤を加えることでこの組成物の適用範囲が大きくひろがることにつながる。

溶剤によって溶液状とするが、高屈折率導電材料、低屈折率材料を溶解、分散させる溶剤としては各種の溶剤が使用可能である。例えば、アルコール系、エステル系、ケトン系、エーテル系、ハロゲン化炭化水素系、芳香族系溶剤などが挙げられるが、これらの単独、あるいは混合系のいずれであっても問題はない。組成物において、材料の濃度は任意であってよく、目的とする被膜層の厚さに応じて決定される。ここで、目的とする被膜層の厚さとは本発明においては基本的には基材及び2つの層の間で光学干渉が生じる膜厚のことである。

本発明において、優れた性能を有する高屈折率導電層(A) 及び低屈折率層(B) を形成するには造膜性も重要な要因の一つである。従って、コーティング組成物の塗布法においては、造膜性を高めるために樹脂あるいは無機微粒子、さらにはそれらを含む組成物に他の成分を添加することができる。かかる他の成分として好適なものはシリコン化合物が挙げられ、シリコン化

化合物の添加は形成される被膜層の耐擦傷性を損なうことがないという点で良好な添加成分である。シリコン化合物としては、メチルシリケート、エチルシリケート、*n*-プロピルシリケート、*i*-プロピルシリケート、*n*-ブチルシリケート、*sec*-ブチルシリケートおよび*t*-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン、およびその加水分解物さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメト

キシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチ

キシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシド

キシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチ

ルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロボキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピ

ルメチルジプロトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジプロボキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、などジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン等が例示される。

上記例示のシリコン化合物は1種あるいは数種の混合物をそのままあるいは加水分解して用いる。加水分解に際しては、単に純水の添加で良いが、酸の存在下で水を加えてもよい。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、スルホン酸等が用いられる。さらに形成される被膜層の耐擦傷性を高めるために従来から公知の硬化触媒等を加えることもできる。

また、樹脂としては目的に応じて、溶解性、相溶性、分子量（分布、重合度）、含有する官能基、高次構造等を考慮して最適なものを選択できる。さらに、レベリング性を高めるために界面活性剤等を加えたり、形成される被膜層を改質し得る他の添加剤、紫外線吸収剤、滑剤等を加えてもよい。

コーティング組成物から本発明の被膜層を形成する方法において、塗布方法としてはスピンコート、ディップコート、流し塗り、スプレーコート、はけ塗り等従来公知の方法を採用することができる。優れた性能を有する被膜層を形成するには、塗布後に焼成するのが望ましく、焼成時間、焼成温度は基材の耐熱性、材料の種類等を考慮して、最適条件が決定される。また1層毎に、あるいは2層を同時に焼成することができる。

本発明における透明成形体は透明基材から形成されてなるが、透明基材としてはガラスおよびプラスチックであり、ガラスとしては普通板

ガラスはもとより、各種加工硝子、特にディスプレイ表示体としてブラウン管のパネル部などが好適である。

また、プラスチックはその材質として、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、不飽和ポリエステル等が挙げられる。

#### [実施例]

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例において得られた透明成形体の評価方法については次の通りである。

#### (1) 低反射性の評価

G A M M A 分光反射スペクトル測定機により基材表面の片面の視感反射率を測定。

#### (2) 導電性の評価

ハイレスタ抵抗測定器（三菱油化製）により



基材の表面抵抗値を測定。

(3) 防汚性の評価

A. ヘキサデカンの接触角を測定した。

B. 手の指紋を処理表面に付着後、綿布で20往復拭き取りその後の外観を検査し、以下の基準で評価した。

A: 完全にきれいに油汚れが拭き取れる。

B: 少し油汚れが残る。

C: かなり油汚れが残る。

(4) 撥水性の評価

A. 水の接触角を測定した。

B. サンプルから20cmの距離に保持したノズルから水道水をスプレーして試験した。適当な時間、水のスプレーをテストサンプルの処理表面に当てた後スプレーを止め、サンプルに残った水滴を肉眼で検査し以下の評価基準で判断した。

A: サンプル表面に全く水滴が残らない。

B: サンプル表面に少し水滴が残る。

C: サンプル表面にかなり水滴が残る。

〔低屈折率層用コーティング組成物(U液)の調製〕

下記A成分を19.0g、B成分を5.0g、S成分を5.6g、攪拌子がセットされた三つ口に入れ混合した。更にイソプロピルアルコール、2-メチル-2-プロパノールを各々600g、1400g加えた。次にアルミニウムアセチルアセトナート2.2gを加えよく攪拌した。これに1% HCl水溶液6.7gを徐々に滴下した。滴下終了後25℃に保温し7日間放置した。(以下、U-1液と略)

A:  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

B:  $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

S:  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

予め洗浄されたガラス板〔10cm×10cm(厚さ3mm)〕をT-1液に浸漬した。浸漬後、10cm/minの速さで引き上げ、100℃、10分焼成した。次に、このガラス板をU-1液に浸漬後、6cm/minの速さで引き上げ、200℃、60分焼成した。このようにして、2層の被膜層の形成されたガラス板を得た。このガラス板につ

D: サンプル表面に水が濡れ広がる。

(5) 耐擦傷性、耐久性の評価

1kgの荷重下に消しゴムで基材表面を100往復後、その表面の傷の付き方を調査。

耐擦傷性の評価の基準は以下の通り

A: 傷が全くつかない。

B: 傷が少しつく。

C: 多くの傷がつく。

また、耐久性として、上記の耐擦傷性評価後、低反射性、導電性、防汚性、撥水性を評価。

実施例1

〔高屈折率導電層用コーティング組成物(T液)の調製〕

テトラエトキシシラン50gをエタノール200gに溶解した。次にこれに、1%塩酸水溶液46gを徐々に滴下し、3日間熟成して部分加水分解物を得た。これに200gのエタノール分散アンチモンドープ酸化錫ゾル液(濃度3%、平均粒子径100nm)を加えて調製した。(以下、T-1液と略)

いて前記の評価方法に従って評価し、その結果を第1表に示す。

比較例1

比較例として、実施例1に用いたガラス板について被膜層を形成することなく評価し、その結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1におけるガラス板をテレビ用ブラウン管のパネル部に変えた他は同様にして、表面に2層の被膜層を形成した。このようにして得られたパネルについて評価し、その結果を第1表に示す。

第 1 表

No.	視感 反射率 (%)	表面抵抗値 (Ω/□)	接触角 (°)		防汚性	撥水性	耐擦傷 性	耐 久 性			
			ヘキ サデ カン	水				視感 反射率 (%)	表面抵抗値 (Ω/□)	防汚性	撥水性
実施例 1	0.4	6.6×10 <sup>8</sup>	74	118	A	A	A	0.5	6.7×10 <sup>8</sup>	A	A
" 2	0.3	6.8×10 <sup>8</sup>	75	116	A	A	A	0.4	7.0×10 <sup>8</sup>	A	A
" 3	0.4	5.8×10 <sup>8</sup>	74	109	A	A	A	0.4	5.9×10 <sup>8</sup>	A	A
" 4	0.4	5.0×10 <sup>8</sup>	69	115	A	A	A	0.5	5.2×10 <sup>8</sup>	A	A
比較例 1	1.8	測定不能	9	21	C	D	A	---	---	--	--
" 2	2.3	測定不能	12	22	C	D	A	---	---	--	--

## 実施例 5 ~ 11、比較例 3 ~ 4

実施例 1 に用いた U-1 液の A 成分、B 成分、S 成分に変えて、第 2 表に示した種類の化合物及び量だけ用いて組成物を調合し、他は実施例 1 と同様にして 2 層の被膜層の形成されたガラス板を得た。

第 2 表

実施例 No	成分及び成分比 (g)						
	A	B	X1	X2	X3	X4	X5
5	19.0	5.0	5.8				
6	19.0	5.0		5.9			
7	19.0	5.0			7.4		
8	19.0	5.0				2.2	
9	19.0	5.0					0.2
10	24.0		4.5				
11		24.0	4.5				
比較例 3			5.8	20.0			
4			5.8	10.0	10.0		

X1 = テトラメトキシシラン

X2 =  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

X3 = ジメチルジメトキシシラン

X4 = イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ

X5 = イエボキシ樹脂油化シェル社製 EP827

このガラス板について評価し、その結果を第 3 表に示す。

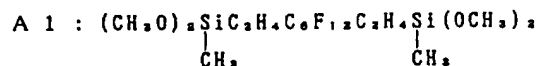
## 比較例 2

比較例として、実施例 2 にて用いたテレビ用ブラウン管のパネル部について被膜層を形成することなく評価し、その結果を第 1 表に示す。

## 実施例 3 ~ 4

実施例 1 に用いた U-1 液に変えて下表の U 液を用いた他は実施例 1 と同様にして 2 層の被膜層の形成されたガラス板を得た。

実施例	U 液
3	U-1 液の A 成分 19.0g を下記の A1 成分 16.4g に変えた。
4	U-1 液の B 成分 5.6g を下記の B1 成分 4.9g に変えた。



このガラス板について評価し、その結果を第 1 表に示す。

## 実施例 12 ~ 16

実施例 1 における T-1 液に変えて下表の T 液（高屈折率導電層用コーティング組成物）を用い、U-1 液塗布後の焼成温度を 200℃ から 400℃ に変えたほかは実施例 1 と同様にして、2 層の被膜層の形成されたガラス板を得た。

実施例	T 液
12	T-1 液のアンチモンドープ酸化錫ゾル液を錫ドーブ酸化インジウム粉末分散液（エタノール、3%）200g に変えた。
13	T-1 液のアンチモンドープ酸化錫ゾル液を亜鉛アセチルアセトネート塩溶液（エタノール、3%）200g に変えた。
14	T-1 液のアンチモンドープ酸化錫ゾル液を錫アセチルアセトネート塩溶液（エタノール、3%）200g に変えた。
15	T-1 液の珪酸エチル 50g をメチルトリメトキシシラン 45g に変えた。
16	T-1 液の珪酸エチル 50g を $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 36g に変えた。

このガラス板について評価し、その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

No.	視感 反射率 (%)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	接合角 (°)		防汚性	撥水性	耐擦傷 性	相感 反射率 (%)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	耐久性	
			水	ヘキサ メチレン カミン						相感 反射率 (%)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )
実施例 5	0.4	$6.6 \times 10^8$	67	108	A	A	A	0.5	$6.7 \times 10^8$	A	A
" 6	0.4	$6.4 \times 10^8$	66	105	A	A	A	0.5	$6.6 \times 10^8$	A	A
" 7	0.4	$6.9 \times 10^8$	67	111	A	A	A	0.4	$7.0 \times 10^8$	A	A
" 8	0.4	$6.0 \times 10^8$	71	109	A	A	A	0.5	$6.2 \times 10^8$	A	A
" 9	0.4	$6.8 \times 10^8$	59	100	A	A	A	0.5	$6.9 \times 10^8$	A	A
" 10	0.4	$6.2 \times 10^8$	39	87	A	A	A	0.5	$6.4 \times 10^8$	A	A
" 11	0.4	$6.5 \times 10^8$	71	117	A	A	A	0.4	$6.6 \times 10^8$	A	A
" 12	0.8	$4.0 \times 10^8$	74	117	A	A	A	0.9	$1.1 \times 10^8$	A	A
" 13	0.7	$5.4 \times 10^8$	75	120	A	A	A	0.8	$6.5 \times 10^8$	A	A
" 14	0.8	$6.0 \times 10^8$	76	118	A	A	A	1.0	$6.5 \times 10^8$	A	A
" 15	0.4	$4.0 \times 10^8$	72	116	A	A	A	0.5	$6.0 \times 10^8$	A	A
" 16	0.6	$3.0 \times 10^8$	74	114	A	A	A	0.7	$4.2 \times 10^8$	A	A
比較例 3	1.0	$6.4 \times 10^8$	22	72	C	B	A	1.2	$6.6 \times 10^8$	B	B
" 4	1.1	$6.0 \times 10^8$	28	74	C	B	A	1.3	$6.2 \times 10^8$	B	B

## 実施例 17

実施例 1 で得られた 2 層の被膜層の形成されたガラス板を第 4 表に示す薬品に 24 時間浸漬した。浸漬後洗浄を行い、低反射性、導電性、防汚性、撥水性を評価した。結果を同じく第 4 表に示す。

第 4 表

試 薬	外観	視感 反射率 (%)	表面反射率 ( $\Omega/\square$ )	防汚性	撥水性
メタノール	変化なし	0.4	$6.7 \times 10^8$	A	A
アセトン	変化なし	0.4	$6.8 \times 10^8$	A	A
3%硫酸水溶液	変化なし	0.4	$6.4 \times 10^8$	A	A
トルエン	変化なし	0.4	$7.2 \times 10^8$	A	A
3%水酸化ナトリウム水溶液	変化なし	0.5	$6.4 \times 10^8$	A	A
水	変化なし	0.4	$6.5 \times 10^8$	A	A
2-プロパノール	変化なし	0.4	$6.8 \times 10^8$	A	A
市販洗剤、漂白剤	変化なし	0.4	$6.4 \times 10^8$	A	A
15%アンモニア水溶液	変化なし	0.4	$6.4 \times 10^8$	A	A
四塩化炭素	変化なし	0.4	$7.0 \times 10^8$	A	A
ガソリン	変化なし	0.4	$7.3 \times 10^8$	A	A

## 【発明の効果】

本発明の透明形成体は

- ① 優れた導電性を有することから、静電作用によるホコリの付着を防ぐ。
- ② 優れた低反射性を有することから、反射光による不快感、まぶしさが低減される。
- ③ 優れた防汚性を有することから、汚れが付着しにくく、たとえば汚れが付着しても布やティッシュペーパーで簡単に拭き取ることができる。
- ④ 優れた耐薬品性を有することから、酸やアルカリによる腐食を受けにくい。
- ⑤ 優れた耐擦傷性を有し、しかも耐久性も良好である。
- ⑥ 数多くの材料の選択が可能であり、性能の幅を広く設定できる。

という特徴がある。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 一  
代理人 安 西 夫